

**PHOTOELECTRIC CURRENT DOUBLING ELEMENT**

**Patent number:** JP2000058942  
**Publication date:** 2000-02-25  
**Inventor:** WATANABE YOSHIO; SHIZUKA MASAYOSHI;  
TANAKA SATORU; FUKUDA TATSUO  
**Applicant:** FUTABA DENSHI KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** H01L51/10; H01L31/08; G01J1/02; H05B33/12;  
H05B33/22  
**- european:**  
**Application number:** JP19980224414 19980807  
**Priority number(s):** JP19980224414 19980807

**Best Available Copy****Abstract of JP2000058942**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photoelectric current doubling element where high doubling rate and a large ratio of light to darkness can be obtained. **SOLUTION:** An ITO electrode 3, an NTCDA layer 4 of 500 nm, an LiF layer 5 of 1 nm, and an Au electrode 6 of 20 nm are stacked on the inner surface of a glass board 2. The minus pole of a power source 7 is connected to an Au electrode 6, and the plus pole is connected to an ITO electrode 3. Voltage is applied, and light is applied to the Au electrode 6. The Hall generated in the NTCDA layer 4 by light application shifts within the NTCDA layer 4 from the ITO layer 3, and is accumulated as a trap Hall at the interface to an LiF layer 5. An electric field concentrates at the interface between the NTCDA film 4 and the Au electrode 6, electron injection occurs from the Au electrode 6, and doubling phenomena arise. Monochromatic light of 20 V in voltage, 400 nm, and 16  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  is applied to the side of the Au electrode 6. This element becomes eighty thousand times a conventional one in amplification rate, and becomes twelve times the conventional one in ratio of light to darkness, and high amplification rate and a large ratio of light to darkness can be obtained with a lower voltage than that in the past.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## (51) Int.Cl.

## 識別記号

## F I

## テームト (参考)

H 0 1 L 51/10

31/08

G 0 1 J 1/02

H 0 5 B 33/12

33/22

H 0 1 L 31/08

G 0 1 J 1/02

H 0 5 B 33/12

33/22

T 2 G 0 6 5

D 3 K 0 0 7

Z 5 F 0 8 8

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

## (21) 出願番号

特願平10-224414

## (22) 出願日

平成10年8月7日 (1998.8.7)

## (71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

## (72) 発明者 渡辺 好雄

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

## (72) 発明者 関 昌義

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

## (74) 代理人 100067323

弁理士 西村 教光 (外1名)

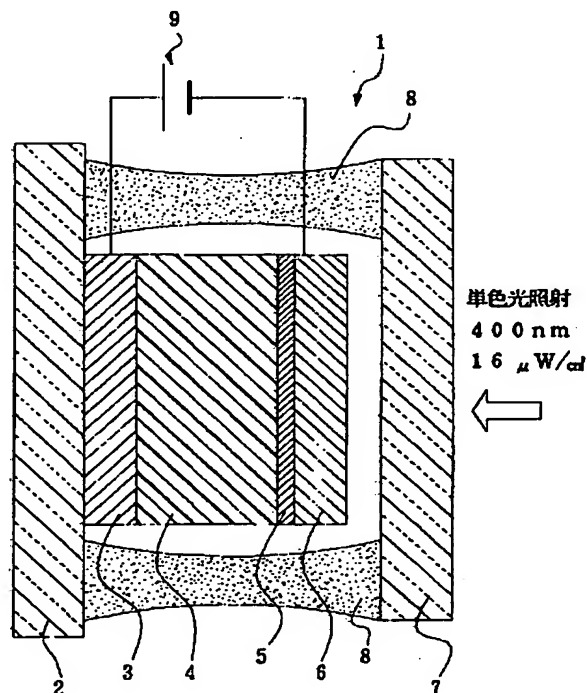
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 光電流増倍素子

## (57) 【要約】

【課題】低い電圧で高い増倍率と大きな明暗電流比が得られる光電流増倍素子を提供する。

【解決手段】ガラス基板2の内面には、ITO電極3と、500nmのNTCDA層4と、1nmのLiF層5と、20nmのAu電極6が積層形成される。Au電極6には電源7の一極が、ITO電極3には+極が接続される。電圧を印加し、Au電極6に光を照射する。光照射によりNTCDA層4内で生成したホールは、ITO電極3からNTCDA層4内を移動し、LiF層5との界面にトラップホールとして蓄積される。NTCDA膜4とAu電極6の界面に電界が集中し、Au電極6から電子注入が起こって増倍現象が発生する。電圧20V、400nm、 $16\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光をAu電極6側に照射する。本例の素子は、増倍率8万倍、明暗電流比12倍となり、従来よりも低い電圧で、高い増倍率と大きな明暗電流比が得られた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光が照射される側の第1電極と、これに対向する側の透光性を有する第2電極と、前記第1電極と前記第2電極の間に設けられた光電効果を示す有機材料層と、前記第1電極と前記第2電極の少なくとも一方と前記有機材料層との間に設けられた絶縁薄膜とを有する光電流増倍素子。

【請求項2】 光が照射される側の第1電極と、これに対向する側の透光性を有する第2電極と、前記第1電極と前記第2電極の間に設けられた光電効果を示す有機材料層と、前記第1電極と前記有機材料層の間に設けられた絶縁薄膜と、前記第1電極に－電圧を印加し前記第2電極に＋電圧を印加する駆動電源とを有する光電流増倍素子。

【請求項3】 光が照射される側のAu電極と、これに対向するITO電極と、前記ITO電極と前記Au電極の間に設けられたNTCDA層と、前記Au電極と前記NTCDA層の間に設けられた絶縁薄膜と、前記Au電極に－電圧を印加し前記ITO電極に＋電圧を印加する駆動電源とを有する光電流増倍素子。

【請求項4】 前記絶縁薄膜が、アルカリ金属フッ化物とアルカリ土類金属フッ化物と金属酸化物からなる群から選択された物質である請求項1又は2又は3記載の光電流増倍素子。

【請求項5】 前記アルカリ金属フッ化物が、LiFである請求項4記載の光電流増倍素子。

【請求項6】 前記アルカリ土類金属フッ化物が、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>からなる群から選択された物質である請求項4記載の光電流増倍素子。

【請求項7】 前記金属酸化物が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SrOからなる群から選択された物質である請求項4記載の光電流増倍素子。

【請求項8】 光の照射によって前記有機材料層内で生成したホールが、前記絶縁薄膜を挟む側の界面に効率よくトラップホールとして蓄積され、電極との界面に電界集中が発生し効率よく電子注入が生じるように、前記絶縁薄膜の厚さが定められている請求項1又は2又は3記載の光電流増倍素子。

【請求項9】 前記ITO電極を設けるための透光性の基板を有し、前記ITO電極と前記Au電極と前記絶縁薄膜と前記NTCDA層を封止する外囲器を備えた請求項3記載の光電流増倍素子。

【請求項10】 前記外囲器の内部は真空又はドライガスに置換されている請求項9記載の光電流増倍素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電流増倍効果による光電変換を利用し、得た電子を有機EL発光の原理を用いて再び光に変換する光－光変換素子としての光電流増倍素子に関する。本発明の光電流増倍素子は、面積

を有する画像データの保存や2次元並列処理、光の波長変換、光電流増幅等、オプトエレクトロニクス分野等において広く利用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】図2は、増倍現象が確認されている光電流増倍素子100の断面図である。透明なガラス基板101の内面に、ITO膜102と、厚さ500nmのNTCDA（ナフタレントトラカルボン酸）蒸着膜103と、厚さ400nmのAu膜104が順次積層形成されている。図3は、前記NTCDA（ナフタレントトラカルボン酸）の構造式である。Au膜104には電源の－極が接続され、ITO膜には＋極が接続されている。

【0003】前記光電流増倍素子100において、両電極101、104間に所定の電圧を印加し、Au膜104に光を照射する。この光の照射によって生成したホールは、（－）電極であるAu膜104の近傍にトラップホールとして蓄積される。その結果、NTCDA膜103とAu膜104の界面に電界が集中し、（－）極（Au膜104）から電子注入が起こって増倍現象が発生する。具体的には、真空度0.1Paの室温下において、400nmの単色光の照射により、増倍率数万を超える増倍光電流が確認されている。

【0004】増倍率（光電流量子効率）とは光電流として流れたキャリア数を有機光電層が吸収したフォトン数で割って算出した数値である。増倍率は印加電圧依存性を示し、素子の劣化が発生するまでは電圧を上げることによって増倍率も上昇することが確認されている。

【0005】この増倍現象はベリレン顔料、キナクリドン顔料、フタロシアニン顔料においても低温域で確認されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記構造の従来の光電流増倍素子によれば、素子劣化までの増倍率は5万倍程度であり、実用に供するにはさらに増倍率を上げ、感度を高める必要がある。また、この時の印加電圧は21Vであり、実用的にはさらに印加電圧を下げる必要がある。また、前記素子において光照射せずに電圧を印加した時に流れる電流を暗電流と呼ぶが、この暗電流の増倍光電流に対する比、即ち明暗電流比は5倍程度であり、暗電流が多い。このため、雑音特性（熱雑音、ショット雑音等）が劣ることとなり、実用的には明暗電流比を極力大きくする必要がある。

【0007】本発明は、低い電圧で高い増倍率と大きな明暗電流比が得られる光電流増倍素子を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された光電流増倍素子（1）は、光が照射される側の第1電極（Au電極6）と、これに対向する側の透光性を有する第2電極（ITO電極3）と、前記第1電極と前記第2

電極の間に設けられた光電増倍素子<sup>3</sup>を示す有機材料層（NTCDA膜4）と、前記第1電極と前記第2電極の少なくとも一方と前記有機材料層との間に設けられた絶縁薄膜（LiF層5）とを有している。

【0009】請求項2に記載された光電流増倍素子（1）は、光が照射される側の第1電極（Au電極6）と、これに対向する側の透光性を有する第2電極（ITO電極3）と、前記第1電極と前記第2電極の間に設けられた光電効果を示す有機材料層（NTCDA膜4）と、前記第1電極と前記有機材料層の間に設けられた絶縁薄膜（LiF層5）と、前記第1電極に－電圧を印加し前記第2電極に＋電圧を印加する駆動電源（7）とを有している。

【0010】請求項3に記載された光電流増倍素子は、光が照射される側のAu電極（6）と、これに対向するITO電極（3）と、前記ITO電極と前記Au電極の間に設けられたNTCDA層（4）と、前記Au電極と前記NTCDA層の間に設けられた絶縁薄膜（LiF層5）と、前記Au電極に－電圧を印加し前記ITO電極に＋電圧を印加する駆動電源（7）とを有している。

【0011】請求項4に記載された光電流増倍素子は、請求項1又は2又は3記載の光電流増倍素子において、前記絶縁薄膜が、アルカリ金属フッ化物とアルカリ土類金属フッ化物と金属酸化物からなる群から選択された物質であることを特徴としている。

【0012】請求項5に記載された光電流増倍素子は、請求項4記載の光電流増倍素子において、前記アルカリ金属フッ化物が、LiFであることを特徴としている。

【0013】請求項6に記載された光電流増倍素子は、請求項4記載の光電流増倍素子において、前記アルカリ土類金属フッ化物が、 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$ 、からなる群から選択された物質であることを特徴としている。

【0014】請求項7に記載された光電流増倍素子は、請求項4記載の光電流増倍素子において、前記金属酸化物が、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SrO$ からなる群から選択された物質であることを特徴としている。

【0015】請求項8に記載された光電流増倍素子は、請求項1又は2又は3記載の光電流増倍素子において、光の照射によって生成したホールがトラップホールとして蓄積されることにより前記絶縁薄膜を挟む電極界面において電界集中が発生し効率よく電子注入が生じるように、前記絶縁薄膜（LiF薄膜5）の厚さが定められていることを特徴としている。

【0016】請求項9に記載された光電流増倍素子は、請求項3記載の光電流増倍素子において、前記ITO電極（3）を設けるための透光性の基板（2）を有し、前記ITO電極（3）と前記Au電極（6）と前記絶縁薄膜（5）と前記NTCDA層（4）を封止する外囲器を備えたことを特徴としている。

【0017】請求項10に記載された光電流増倍素子は、請求項8記載の光電流増倍素子において、前記外囲器の内部は真空又はドライガスに置換されていることを特徴としている。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態の一例を図1を参照して説明する。図1に示す本例の光電流増倍素子1の構造を説明する。

【0019】透明なガラス基板2の内面には、ITO膜からなるITO電極3が形成されている。その上には、光電効果を示す有機材料層として、厚さ500nmのNTCDA（ナフタレンテトラカルボン酸）層4が蒸着により形成されている。その上には、絶縁薄膜として、アルカリ金属フッ化物であるLiF薄膜5が厚さ1nmで形成されている。このLiF薄膜5の上には、金属からなる透光性電極が形成されている。本例では、厚さ20nmのAu膜からなるAu電極6が積層形成されている。Au電極6には電源9の－極が接続され、ITO電極3には＋極が接続されている。

【0020】前記光電流増倍素子1において、両電極3、6間に所定の電圧を印加し、Au電極6に光を照射する。ここで、光の照射によってNTCDA層4内で生成したホールは、NTCDA層4を移動し、（－）電極であるAu電極6の近傍にあるLiF薄膜5との界面にトラップホールとして蓄積される。その結果、NTCDA膜4とAu電極6の界面に電界が集中し、仕事関数の低いAu電極6から電子注入が起こって増倍現象が発生する。即ち、本例は、電子注入を光制御するタイプである。

【0021】さて、具体的には、前記光電流増倍素子1において、Au電極6側を20Vのマイナス電圧に印加し、400nm、 $16\mu W/cm^2$ の単色光をAu電極6側に照射する。室温における光電流と、暗状態での暗電流をそれぞれの印加電圧に対して測定し、素子が劣化せずに機能するまでの印加電圧、光電流量子収率（増倍率）及び明暗電流比を算出した。

【0022】従来構造、即ち本例の光電流増倍素子1において前記LiF薄膜5がない構造の素子を比較のために作成し、同等の条件で実験を行った。その結果、本例の素子は、印加電圧20Vにおいて、増倍率8万倍、明暗電流比12倍を記録したのに対し、従来素子は、印加電圧21Vにおいて、増倍率4万倍、明暗電流比5倍に過ぎなかった。本例によれば、従来よりも低い電圧で、高い増倍率と大きな明暗電流比が得られた。

【0023】さて、本素子の構造において、絶縁薄膜としての前記LiF薄膜5は厚さ1nmとされているが、この数値は蒸着装置における蒸着条件の設定値であって、必ずしも実際に厚さ1nmの様なLiF薄膜5が形成されているわけではない。実際にAFM原子間力顕微鏡によってこのLiF薄膜5を観察すると、隙間のな

い様なLiF薄膜5では、粒径20nm程度のLiFの粒子が間隔をおいて置かれた状態になっている。このような状態であると、素子の駆動時に生成したホールがトラップホールとして電極界面に効率よく蓄積されやすくなり、電極界面において効率よく電子注入が生じるようになり、光電流増倍効果が得られる。

【0024】即ち、絶縁薄膜の厚さや形態は、それを構成する物質の種類にもよるが、要するに絶縁薄膜が配置される有機物質と電極の界面において、電界集中が生じやすく、これにより電子注入が効率よく行われるものであればよい。

【0025】そして、前記絶縁薄膜の膜厚や膜の構造(形態)を調整することにより、本素子の特性を制御することができる。

【0026】本例では、絶縁薄膜としてLiF薄膜5を用いたが、他のアルカリ金属フッ化物を用いてもよい。また、その他、アルカリ土類金属フッ化物や金属酸化物を用いてもよい。アルカリ土類金属フッ化物としては、例えば、 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$ 、等が利用可能である。金属酸化物としては、 $Al_2O_3$ 、 $SrO$ 等が利用可能である。

【0027】図1に示すように、本例の光電流増倍素子1は、ITO電極3が形成されたガラス基板2と、Au電極6の近傍に配置された第2基板7との間を封着材8で封着してパネル状の外囲器を構成している。外囲器の内部は高真空状態でもよいし、ドライガスに置換してもよい。

【0028】以上説明した例は、電子注入を光制御するタイプの光電流増倍素子1であったが、ホール注入を光制御するタイプのものでもよい。この場合、前記例の絶縁薄膜5は、(+)電極であるITO電極と有機光電層との間に置き換えられた構造を持つこととなる。

【0029】本発明の光電流増倍素子は、画像処理装置に画像を与えるために使用できる。例えば、与えられた画像の輪郭処理、波長制御、微弱光の増幅を2次元並列処理で行って、画像処理装置に与えれば、画像処理が1層容易になる。その外、光通信網の中継ポイント等に配\*

\*置して光増強にてもよい。

【0030】

【発明の効果】本発明の光電流増倍素子は、2つの電極の間に光電効果を示す有機材料層を挟んだ構造において、一方の電極と有機材料層との間に絶縁薄膜を設けている。これによって、電極と絶縁薄膜の界面で絶縁材料により電極界面での電子注入増倍を引き起こすトラップサイトを効率よく生成し、そこに光の照射によって生成したホールが効率よく供給され、より高電界が電極界面に集中して光電流増倍現象が生じた。そして、その際には、次のような特性上の効果が見られた。

【0031】①増倍率が2倍以上改善され、光感度が向上し、特に微弱光に対する応答が可能となる。

【0032】②明暗電流比(増倍光電流に対する暗電流の比)に2倍以上の改善があり、固体素子へ応用した時の雑音特性(熱雑音、ショット雑音等)が向上し、感度の信頼性が向上する。

【0033】③低印加電圧にて増倍効果が得られるようになり、低電圧での使用範囲が広がる。

【0034】④絶縁薄膜(絶縁層)の膜厚制御により、これらの特性を制御できるため、実使用の条件に合致した特性の固定素子を製作できる。以上の特性改善の効果は、室温動作におけるものであり、実用的に優れた効果であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例の断面図である。

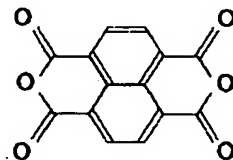
【図2】従来の光電流増倍素子の一例の断面図である。

【図3】従来の光電流増倍素子において有機層に使用されているNTCDAの構造式を示す図である。

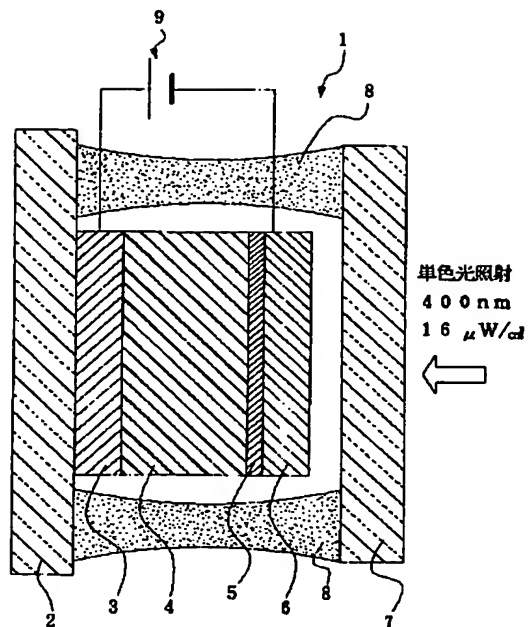
【符号の説明】

- 1 光電流増倍素子
- 2 ガラス基板
- 3 第2電極としてのITO電極
- 4 有機材料層としてのNTCDA層
- 5 絶縁薄膜(絶縁層)としてのLiF層
- 6 第1電極としてのAu電極
- 7 第2基板

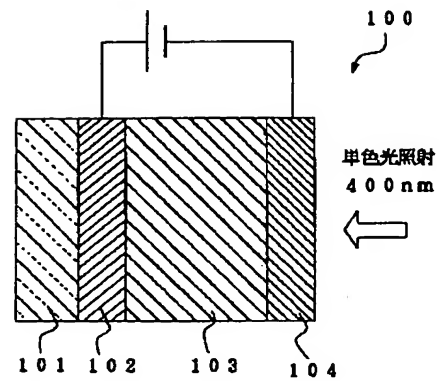
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 哲  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内  
(72)発明者 福田 辰男  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

F ターム(参考) 2G065 AB04 BA18 BA25 BA34 BA38  
CA12  
3K007 AB00 AB03 AB06 CA01 CB01  
DA00 DB03 EB00 FA01 FA03  
5F088 AB01 AB11 BA01 BA03 BB10  
DA20 FA04 FA05

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: hole punched over text

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**